

Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2004

REC'D 29 AUG 2003

WIPO PCT

PCT/JP 03/07637 #2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10/517206

09.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

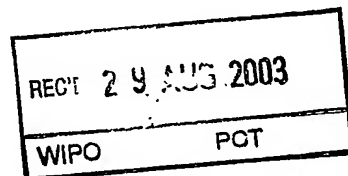
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月22日

出願番号  
Application Number: 特願2002-307393

[ST. 10/C]: [JP 2002-307393]

出願人  
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

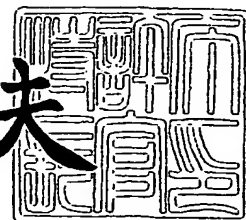


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3066419

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P01317

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F299/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社  
                                内

    【氏名】 島津 宏宣

【特許出願人】

    【識別番号】 000002174

    【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

    【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005083

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光硬化性樹脂成分及び光カチオン開始剤からなる光硬化性樹脂組成物であって、光カチオン開始剤が、分子内に少なくとも1つの水酸基を有しかつ光照射により酸を発生する化合物と、分子内に水酸基と反応する官能基を2つ以上有する化合物との反応生成物であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 光カチオン開始剤が、分子内に少なくとも2つ以上の水酸基を有しかつ光照射により酸を発生する化合物と、無水カルボン酸又はジカルボン酸との反応生成物であることを特徴とする請求項1記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載の光硬化性樹脂組成物を用いて封止されていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光照射により容易に硬化し、かつ硬化塗膜からのアウトガス量が少ない光硬化性樹脂組成物及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）は陽極から封入された正孔と陰極から封入された電子とが、両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。その代表的な構造は、ガラス基板上に透明な第一電極（陽極）、正孔輸送層、有機発光層及び第二電極（陰極）を積層したものであり、駆動により生じた発光は第一電極及びガラス基板を通じて外部に取り出される。このような有機EL素子では、薄型、低電圧駆動下で高輝度発光や、有機発光材料を選択することによる多色発光が可能であり、発光デバイスやディスプレイ等に応用されつつある。

**【0003】**

しかし、有機EL素子の有機発光材料や正孔輸送材料等の有機固体は、水分、酸素等に侵され易く、その結果ダークスポットと呼ばれる非発光部分の面積が経時的に大きくなることが問題となっている。従って、実用的な有機EL素子を得るためには、有機固体に水分が侵入しないように素子を封止して、長寿命化を図る必要があった。

**【0004】**

このようなダークスポットの拡大を防止するためには、有機EL素子を低湿度雰囲気を保つことが必要であり、通常は水分等の外的環境から有機EL素子を保護する目的で封止手段が用いられてきた。

このような封止手段としては、有機EL素子と封止板とを接着剤を介して貼り合わせる方法（例えば、特許文献1参照）；酸化物やフッ化物の水分遮蔽性を有する保護膜を薄膜層上に形成する方法（例えば、特許文献2参照）；乾燥剤を封止素子内部に封入する方法（例えば、特許文献3参照）等が開示されている。

**【0005】****【特許文献1】**

特開平1-313892号公報

**【特許文献2】**

特開平4-212284号公報

**【特許文献3】**

特開平6-176867号公報

**【0006】**

また、接着剤として耐湿性の光硬化性樹脂を用いる方法（例えば、特許文献4参照）；低融点ガラスをレーザービームで加熱溶融させる方法（例えば、特許文献5参照）；カチオン硬化型紫外線硬化エポキシ樹脂を用いる方法（例えば、特許文献6参照）等が開示されている。

**【0007】****【特許文献4】**

特開平5-182759号公報

## 【特許文献 5】

特開平 10-74583 号公報

## 【特許文献 6】

特開平 10-233283 号公報

## 【0008】

一方、光ラジカル開始剤において、アウトガスを減らすべく様々な試みがすでに行われており、例えば、イソシアネートと活性水素とを反応させる方法（例えば、特許文献 7 参照）が開示されており、また、ランベルティケミカル社からは高分子量化された開始剤「E S C U R E K I P 1 5 0」が市販されているが、光カチオン開始剤については、このような高分子量化に関する報告は見当たらない。

## 【0009】

## 【特許文献 7】

特開平 6-16749 号公報

## 【0010】

しかしながら、従来技術による接着剤樹脂を硬化させる方法では、硬化時に発生するアウトガスのため素子が劣化し、水分遮蔽能を有する無機保護膜では、成膜時に素子にダメージを与えやすい等多数の問題点があり、ダークスポットの拡大を十分に制御することはできなかった。

光ラジカル開始剤系によれば、上記の開始剤を用いることにより、開始剤由来のアウトガスを減らすことができる。しかしながら、このような系で用いられる樹脂（例えば、アクリル系樹脂等）では、有機 E L 素子を封止するために必要な特性（例えば、耐湿性等）が不十分であるため、実用化に至っていない。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

発明者は、上述の問題点を解決するために、光硬化性接着剤から発生するガスについて分析、検討を行ったところ、光カチオン開始剤が酸を発生する際にカチオン骨格が分解し、アウトガスの原因となっていることをつきとめ、光カチオン開始剤におけるカチオン骨格が酸を発生しても、低分子量揮発成分とならないよ

うに、開始剤のカチオン骨格に水酸基等の官能基を導入し、これらを多量化、高分子量化することが有効であること見だし、本発明に至った。

#### 【0012】

本発明は、上述の問題点に鑑み、硬化時に光カチオン開始剤を含む光硬化性樹脂から発生するアウトガスの量を減少させて、素子の劣化を防止することにより、有機EL素子の長寿命化を可能にする光硬化性樹脂組成物、及び、それを用いて封止した有機EL素子を提供することを目的とする。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光硬化性樹脂成分及び光カチオン開始剤からなる光硬化性樹脂組成物であって、光カチオン開始剤が、分子内に少なくとも1つの水酸基を有しかつ光照射により酸を発生する化合物と、分子内に水酸基と反応する官能基を2つ以上有する化合物との反応生成物であることを特徴とする。

#### 【0014】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂成分及び光カチオン開始剤から構成される。上記硬化性樹脂成分としては、カチオン重合により高分子量化しうる、光カチオン重合性官能基を有する有機化合物からなり、その形態は、モノマー状、オリゴマー状、ポリマー状等のいずれであってもよく、その構造は、脂肪族、脂環族、芳香族等のいずれであってもよい。また、光カチオン性官能基の位置は、分子骨格内、分子骨格の末端や側鎖のいずれの部位にあってもよい。

#### 【0015】

上記光カチオン重合性官能基を有する有機化合物としては、例えば、エポキシ基含有化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物等のような環状エーテル化合物、環状エステル化合物、ビニルエーテル化合物、プロピニルエーテル化合物等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0016】

上記エポキシ基含有化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹

脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等のような芳香族エポキシ樹脂並びにこれらの水添化物や臭素化物；3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル3,4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等のような脂環族エポキシ樹脂；1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のような脂肪族エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のようなグリシジルエステル型エポキシ樹脂並びにこれらの水添化物；トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN,N'-ジグリシジルアミン型エポキシ樹脂並びにこれらの水添化物；グリシジル（メタ）アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体；エポキシ化ポリブタジエン等のような共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添化物の重合体の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの；エポキシ化SBS等のような「ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック」と「共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添化物の重合体ブロック」とを同一分子内にもつブロック共重合体の共役ジエン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの；1分子当たり1個以上（好ましくは2個以上）のエポキシ基を有するポリエステル樹脂；上記各種エポキシ基含有化合物の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入したウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂；上記各種エポキシ基含有化合物にNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂など、従来公知の各種エポキシ基含有化合物が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0017】

上記光カチオン開始剤としては、分子内に少なくとも1つの水酸基を有しかつ

光照射により酸を発生する化合物と、分子内に水酸基と反応する官能基を2つ以上有する化合物との反応生成物が用いられる。

【0018】

上記光照射により酸を発生する化合物とは、一般的に光カチオン重合性開始剤をさすが、反応性及びアウトガスが発生しにくいという点から、分子内にオニウム塩構造等を有するカチオン骨格と、対イオンとを有するものが用いられる。

【0019】

上記オニウム塩構造としては、特に制限はなく、例えば、ジアゾニウム塩、スルフォニウム塩、ヨードニウム塩、ホスフォニウム塩、ピリジニウム塩、アレシニウム塩等が挙げられる。上記対イオンとしては、特に制限はなく、例えば、アンチモン系、燐系、ボロン系、ヨウ素系等いずれのものを用いてもよい。

【0020】

上記光カチオン開始剤の市販品として、例えば、スルフォニウム塩骨格を有する三新化学社製「SI-80L」、旭電化社製「SP-170」、ヨードニウム塩骨格を有するサートマー社製「CD-1012」等を用いることができる。

【0021】

上記水酸基と反応する官能基とは、例えば、カルボキシル基、イソシアネート基等をいい、これらを1分子内に2つ以上有する化合物が用いられる。

また、無水カルボン酸等のように、実質的に多官能基として振る舞うものも含む。

【0022】

上記光カチオン開始剤は、硬化性樹脂成分に対する溶解性を改善するために、その他の官能基が導入されたものを使用してもよい。

【0023】

上記光硬化性樹脂組成物において、光カチオン開始剤の配合量は、硬化性樹脂成分100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、より好ましくは0.3～3重量部である。

【0024】

上記光カチオン開始剤としては、上記分子内に水酸基と反応する官能基を2つ



以上もつ化合物と、無水カルボン酸又はジカルボン酸との反応生成物を用いることができる。無水カルボン酸としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸等を挙げることができる。また、ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の脂肪酸；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族酸等を挙げることができる。

#### 【0025】

上記光硬化性樹脂組成物を用いて有機EL素子を封止する方法としては、特に制限がなく、例えば、(1) 有機EL素子を形成した基板上に、封止ガラスや封止缶を貼り合わせる、つまり、封止ガラスや封止缶の周りに塗布するシール材とする、(2) 有機EL素子に直接塗布する、(3) 上記光硬化性樹脂組成物を粘着層とした光硬化型粘着テープを貼り合わせる等の方法が挙げられる。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

#### 【0027】

##### (実施例1)

ナス型フラスコ(50 mL)にモレキュラーシーブを入れ、絶乾条件下、水酸基を有するスルフォニウム塩型光カチオン性開始剤のプロピレンカーボネート溶液(旭電化社製「SP-170」)10重量部及び無水フタル酸5重量部を、トルエン100重量部中で還流させながら5時間攪拌して反応させ、反応生成物を得た。得られた反応生成物を減圧乾燥後カラムクロマトグラフィーにて精製し、目的とする高分子量化光カチオン開始剤を得た。

次いで、得られた光カチオン開始剤1重量部、ビスフェノールAグリシジルエーテル(ジャパンエポキシレジン社製「EP828」)100重量部及びタルク20重量部を、遊星式攪拌機にて十分攪拌した後、減圧脱泡を行い、光硬化性樹脂組成物を得た。

#### 【0028】

上記光硬化性樹脂組成物について以下の評価を行い、その結果を表1に示した

## ①アウトガス量の測定

上記光硬化性樹脂組成物をベーカー式アプリーターにて  $100\ \mu\text{m}$  の厚みで塗工した後、塗膜上に高圧水銀灯を用いて波長  $365\ \text{nm}$  の紫外線を照射量が  $2400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  となるように照射した。次いで、得られた塗膜につき、熱分析装置 (Seiko Instrument 社製「TG/DTA 6200」) を使用して、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  における  $150^\circ\text{C}$  での重量減少率を測定し、塗膜のアウトガス量とした。

## 【0029】

## ②発光素子の作製

$25\ \text{mm} \times 25\ \text{mm} \times 0.7\ \text{mm}$  のガラス基板に、ITO 電極を  $100\ \text{nm}$  の厚さで成膜したものを透明支持基板とした。これをアセトンで 15 分間超音波洗浄し、アルカリ水溶液で 15 分間超音波洗浄した後、イソプロピルアルコールで 15 分間超音波洗浄し、さらに煮沸させたイソプロピルアルコールにて 10 分間洗浄し、さらに UV オゾンクリーナ (日本レーザー電子社製「NL-UV253」) にて直前処理を行った。

## 【0030】

次いで、上記透明支持基板を市販の真空蒸着装置 (日本真空技術社製) の基板ホルダに固定し、素焼きの坩堝に N, N'-ジ (1-ナフチル) -N, N'-ジフェニルベンジジン ( $\alpha$ -NPD) を  $200\ \text{mg}$  入れ、また、別の異なる素焼きの坩堝にトリス (8-ヒドロキシキノリル) アルミニウム ( $\text{Alq}_3$ ) を  $200\ \text{mg}$  入れ、真空チャンバー内を  $1 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$  まで減圧した。

## 【0031】

さらに、 $\alpha$ -NPD 入りのボートを加熱し、 $\alpha$ -NPD を蒸着速度  $15\ \text{\AA}/\text{秒}$  で基板に堆積させ、膜厚  $600\ \text{\AA}$  の正孔輸送層を成膜した。このときの基板温度は室温であった。これを真空槽から取り出すことなく、別の坩堝を加熱し、蒸着速度  $15\ \text{\AA}/\text{秒}$  で  $\text{Alq}_3$  膜を形成した。その後、一旦真空チャンバーから取り出し、タングステン製抵抗加熱ボートにフッ化リチウム  $200\ \text{mg}$  入れ、タングステン製フィラメントにアルミニウム線  $1.0\ \text{g}$  を巻き付けた。

次に、真空槽を  $2 \times 10^{-4}$  Pa まで減圧して、フッ化リチウムを  $0.2 \text{ Å/秒}$  の蒸着速度で  $5 \text{ Å}$  成膜した後、アルミニウムを  $20 \text{ Å/秒}$  の蒸着速度で  $1000 \text{ Å}$  成膜して、発光素子を作製した。

### 【0032】

#### ③素子の封止

乾燥条件下で、ガラス缶に上記光硬化性樹脂組成物をシリンジで塗布したものを上記発光素子上の基板に貼りつけた後、周囲についた光硬化性樹脂組成物に超高圧水銀灯を用いて波長  $365 \text{ nm}$  の紫外線を照射量が  $2400 \text{ mJ/cm}^2$  となるように照射して硬化させ、発光素子を封止した。

封止された発光素子を  $40^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{ RH}$  の条件下で  $200$  時間放置した後、通電 ( $10 \text{ V}$ ) したときのダークスポット及びダークライン (即ち非発光部分) の発生を確認した。

### 【0033】

#### (実施例 2)

ナス型フラスコ ( $50 \text{ mL}$ ) にモレキュラーシーブを入れ、絶乾条件下、スルフォニウム塩型光カチオン性開始剤 (サートマー社製「CD-1012」)  $10$  重量部、カルボジイミド化合物 (日清紡社製「カルボジライト油性樹脂改質剤 V-05」)  $1$  重量部及びトリレンジイソシアネート  $1$  重量部を、トルエン  $100$  重量部中で還流条件下にて  $5$  時間攪拌して反応させた後、減圧乾燥及びカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、目的の高分子量化光カチオン開始剤を得た。

次いで、得られた光カチオン開始剤  $1$  重量部、ビスフェノール A グリシジルエーテル (ジャパンエポキシレジン社製「EP828」)  $100$  重量部及びタルク  $20$  重量部を、遊星式攪拌機にて十分攪拌した後、減圧脱泡を行い、光硬化性樹脂組成物を得た。上記光硬化性樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行い、その結果を表 1 に示した。

### 【0034】

#### (比較例)

高分子量化した光カチオン開始剤の代わりに、水酸基を有するスルフォニウム塩型光カチオン性開始剤 (旭電化社製「SP-170」) を用いたこと以外は、

実施例 1 と同様にして、365 nm の光を照射量 2400 mJ となるように照射して硬化させ、発光素子を封止した。光硬化性樹脂組成物及び発光素子について、実施例 1 と同様の評価を行い、その結果を表 1 に示した。

【0035】

【表 1】

	重量減少率 (%)	ダークスポット
実施例 1	0.20	なし
実施例 2	0.35	なし
比較例	0.68	若干あり

【0036】

【発明の効果】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上述の構成であり、アウトガスの発生量が低減されるているので、光硬化性樹脂組成物を使用して封止された有機エレクトロルミネッセンス素子の劣化が防止され、長寿命化を図ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化時に光硬化性樹脂から発生するアウトガスの量を減少させて、素子の劣化を防止することにより、有機EL素子の長寿命化を可能にした光硬化性樹脂組成物、及び、それを用いて封止した有機EL素子を提供する。

【解決手段】 光硬化性樹脂成分及び光重合開始剤からなる光硬化性樹脂組成物であって、光重合開始剤が、分子内に少なくとも1つの水酸基を有しかつ光照射により酸を発生する化合物と、分子内に水酸基と反応する官能基を2つ以上有する化合物との反応生成物である。

【選択図】 なし

特願 2002-307393

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社
3. 変更年月日 2003年 5月 9日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
氏 名 積水化学工業株式会社